

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-167756
(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

C03C 8/02
C03C 3/066
C03C 3/093

(21)Application number : 08-320576
(22)Date of filing : 29.11.1996

(71)Applicant : MEIHINDOU:KK
(72)Inventor : NISHIYAMA ISAMU
KOYANAGI KEIJI

(54) LEAD-FREE OVERGLAZE COLOR FOR POTTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lead-free overglaze color capable of exhibiting a color and a luster highly similar to a characteristic color and a characteristic luster produced by a conventional lead-containing overglaze color, excellent in corrosion resistance, and used for pottery.

SOLUTION: This lead-free overglaze color is produced by adding a coloring agent to frit comprising 30-60wt.% of silicon dioxide, 10-40wt.% of boron oxide, 5-20wt.% of an alkali metal oxide, 0.5-6wt.% of zinc oxide, 2-10wt.% of zirconium oxide, 1-6wt.% of aluminum trioxide, and 0.5-15wt.% of niobium oxide and/or tantalum oxide. An alkaline earth metal oxide may further be added in an amount of 0.5-10wt.% to the color.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2975318

[Date of registration]

03.09.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-167756

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int. Cl. °	識別記号	F I
C03C 8/02		C03C 8/02
3/066		3/066
3/093		3/093

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-320576

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 11月 29 日

(71) 出願人 591094815

株式会社銘品堂

佐賀県西松浦郡有田町幸平 1 丁目 2 -11

(72) 発明者 西山 勇

佐賀県西松浦郡有田町幸平 1 丁目 2 -11

株式会社銘品堂内

(72) 発明者 小▲柳▼ 恵治

佐賀県西松浦郡有田町幸平 1 丁目 2 -11

株式会社銘品堂内

(74) 代理人 弁理士 小堀 益 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 陶磁器用無鉛上絵具

(57) 【要約】

【課題】 従来から使用されてきた有鉛上絵具の醜し出す独特の色艶に非常に近似し、さらに、耐食性に優れた陶磁器用無鉛上絵具を提供。

【解決手段】 酸化珪素 30～60重量%、酸化硼素 10～40重量%、アルカリ金属酸化物 5～20重量%、酸化亜鉛 0.5～6重量%、酸化ジルコニウム 2～10重量%、酸化アルミニウム 1～6重量%、酸化ニオブ又は酸化タンタルの 1種又は 2種 0.5～15重量%からなるフリットに着色剤を含有させた陶磁器用無鉛上絵具。さらに、アルカリ土類金属酸化物を 0.5～10重量%含有させてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化珪素30～60重量%、酸化硼素10～40重量%、アルカリ金属酸化物5～20重量%、酸化亜鉛0.5～6重量%、酸化ジルコニウム2～10重量%、酸化アルミニウム1～6重量%、酸化ニオブ又は酸化タンタルの1種又は2種0.5～15重量%からなるフリットに着色剤を含有させた陶磁器用無鉛上絵具。

【請求項2】 アルカリ土類金属酸化物を0.5～10重量%含有させたことを特徴とする請求項1記載の陶磁器用無鉛上絵具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、陶磁器加飾用上絵具に関し、特に鉛を含まない陶磁器用無鉛上絵具に関する。

【0002】

【従来の技術】古来（中国宗時代に始まる）から現代の伝統的な東洋陶磁には、陶磁器表面に一定の厚さ（20～800 μ m程度）を有するガラス質層により特徴のある多色の加飾が施されている。これらを日本では、盛り絵具又は和絵具と称される陶磁器加飾用上絵具により加飾されている。陶磁器加飾用上絵具としては、多くの場合、鉛を含有する上絵具が使用されている。

【0003】しかし、昭和45（1970）年以来、米国を始めとして世界各国で鉛に対する安全規制が実施され、米国食品医薬品局（FDA）の規制が制定され、平行して我が国における食品衛生法で、有害重金属の規制値の強化があり、鉛、カドミウムの安全使用に関わる技術対策の研究が進められてきた。

【0004】また、近年では国際標準化機構（ISO）の規制値の低下と追いつ的にカリフォルニア州のプロポジション65により、食器からの鉛溶出への規制はますます厳しいものになっている。

【0005】さらに、有鉛上絵具は食酢や食器自動洗浄器の熱アルカリ溶液に侵され、また、多少の衝撃、摩擦、磨耗により変色、絵落ち、剥離、傷による艶落ち等がみられるばかりか、陶磁器の上絵付け作業従事者の身体への悪影響の恐れや絵筆や容器その他の洗浄の際に排出される鉛・カドミウム含有廃液による河川等の汚染は深刻な環境問題となっている。

【0006】そのため、食器からの鉛・カドミウム溶出規制に関してこれまで様々な溶出抑制方法が提案されてきた。例えば、珪酸-鉛系フリットに微量の酸化ジルコニウムを添加して耐酸性を向上させたり、焼成工程において窯詰めを工夫したり、さらには炉内温度の均一化を図ったり、焼成中に水蒸気を吹き込む工法やガス抜きを促進させるなどの試みがなされた。しかしながら、従来から使用されている有鉛上絵具は珪酸-鉛系フリットからなるため、これらの方法ではわずかな焼成条件の変化

を受け易く、鉛成分の溶出を完全に抑制することは不可能であり、鉛を含有する陶磁器用上絵具を使用する限りにおいては、鉛成分の溶出を完全に抑制を完全に解決する方法は見出されていない。

【0007】そこで、無鉛上絵具の開発が進められ、陶磁器に800 $^{\circ}$ C前後で焼き付き、剥離も無く、種々の呈色を表す無鉛上絵具が提案された（特公平5-53735号公報）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記の無鉛上絵具は、伝統的な有鉛上絵具と対比すれば、有鉛上絵具の醸し出す独特の色艶と明らかに相違するため、市場に受け入れられ難く、その普及率は低いのが現状である。また、市販の無鉛フリットを用いた上絵具や「交趾」と称する加飾剤があるが、特に耐酸性が低く食酢等に侵され易く実用するには問題がある。

【0009】本発明は、従来から使用されてきた有鉛上絵具の醸し出す独特の色艶に非常に近似し、さらに、耐食性に優れた陶磁器用無鉛上絵具を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の陶磁器用無鉛上絵具は、酸化珪素30～60重量%、酸化硼素10～40重量%、アルカリ金属酸化物5～20重量%、酸化亜鉛0.5～6重量%、酸化ジルコニウム2～10重量%、酸化アルミニウム1～6重量%、酸化ニオブ又は酸化タンタルの1種又は2種0.5～15重量%からなるフリットに着色剤を含有させる。さらに、アルカリ土類金属酸化物を0.5～10重量%含有させてもよい。

【0011】

【発明の実施の形態】有鉛上絵具の醸し出す独特の色艶を発現する無鉛上絵具について、両者の光学的特性を比較した結果は、次のとおりであった。

【0012】（1）従来の有鉛上絵具の屈折率1.6～1.7に対し、従来の無鉛上絵具の屈折率は1.4～1.5である。

【0013】（2）400nm付近の吸収スペクトルは従来の有鉛フリットで0.4Absに対し、従来の無鉛上絵具のそれは0.05Absであった。さらに、各種「有鉛フリット」はわずかに黄味を帯びている。

【0014】この点に着目し、屈折率及び吸収スペクトルは、それぞれ単独に又は相互作用によって上絵具の色艶の差となって現れ、有鉛上絵具の持つ特有の色艶は鉛ガラスのもつ光学的特性に影響されるものであり、無鉛上絵具、つまりアルカリガラスとは屈折率、吸収スペクトルの相対強度及び色に差があることになる。したがって、無鉛フリットの吸収スペクトルの相対強度を1.55～1.7に近づけるとともに、屈折率を0.4Absに近づけかつ有鉛フリットに近い黄色味を付与するた

め、屈折率及び吸収スペクトルを制御することにより有

鉛上絵具に近似した無鉛上絵具とすることを知見した。

【0015】そこで、ガラス組成のなかで屈折率および色について鉛ガラスと近似した光学的特性を無鉛上絵具に付与するため、ガラスにおける屈折率を向上させかつ可視光線の吸収を左右する元素としてタンタル、ニオブの一種又は二種をガラス組成の中に組み込む。

【0016】本発明の陶磁器用無鉛上絵具において、酸化珪素は、上絵具フリットにおける主成分で30～60重量%含有させ、30重量%未満であると化学的耐久性が劣化し、60重量%を超えると熔融温度が高くなるという問題が生じる。

【0017】酸化硼素は、上絵具フリットの熔融温度を低下させる目的で含有させ、10重量%未満であると熔融温度低下の効果が少なく、40重量%を超えると耐酸性が悪くなるので、10～40重量%含有させる。

【0018】アルカリ金属酸化物は、1種又は2種以上を熔融温度を低下させる目的で5～20重量%含有させ、5重量%未満であると熔融温度低下の効果が少なく、20重量%を超えると耐酸性がなくなり、貫入が発生しやすくなる。アルカリ金属酸化物は、焼成により酸化物となるものものであればよく、例えば、炭酸塩の形で添加すればよい。

【0019】酸化亜鉛は、上絵具の溶化温度調整剤として使用し、特に着画面の平滑性を発揮させるために、0.5～6重量%含有させ、0.5%未満では平滑性がなく筆跡が残りムラが生じ、また、6重量%を超えると溶化温度が高くなるため、表面に気泡跡が目立ち美観を損なう。

【0020】酸化ジルコニウムは熱膨張調整剤として、また、色調調整剤として2～10重量%含有させ、2重量%未満であると剥離しやすく、10重量%を超えると乳濁し、透明感が損なわれる。

【0021】酸化アルミニウムは、絵具の安定剤が溶けて流れ落ちるのを防止するための粘調剤として、1～6重量%含有させ、1重量%未満であると、適正焼成温度幅が著しく狭くなり、6重量%を超えると透明感が損なわれ、また、溶け難くなる。本発明の陶磁器用無鉛上絵具は、前記の各組成成分のほかに、さらにVA族の酸化ニオブ及び／又は酸化タンタルを0.5～15重量%含

有させる。酸化ニオブ及び酸化タンタルは、化学的耐久性を向上させるとともに、熱膨張調整剤として作用し、0.5重量%未満であると化学的耐久性が劣化し、釉薬から剥奪する。また、15重量%を超えると熔融温度が上がり、溶け不足により失透する。

【0022】本発明の陶磁器用無鉛上絵具は、さらに、アルカリ土類金属酸化物を0.5～10重量%含有させてもよい。アルカリ土類金属酸化物は、酸化珪素の溶化を促進する作用があるが、0.5重量%未満ではその効果がなく、また、10重量%を超えると乳濁し、また、上絵具に平滑性がなくなる。

【0023】したがって、熔融温度と熱膨張係数は $SiO_2/K_2O+Na_2O+B_2O_3$ と $Ta_2O_5+Nb_2O_5$ の比で材料設計を行う。また、屈折率及びガラスの黄色味はニオブ及びタンタルの酸化物をガラス組成へ加えることで鉛ガラスに近似した無鉛上絵具用フリットが得られる。

【0024】本発明の陶磁器用無鉛上絵具の好ましいフリットの配合割合は、酸化珪素45.3重量%、酸化硼素25.5重量%、酸化ナトリウム3.0重量%、酸化カリウム8.8重量%、酸化亜鉛4.9重量%、酸化ジルコニウム4.7重量%、酸化アルミニウム2.9重量%、酸化バリウム5.0重量%の混合物に酸化ニオブ8.0重量%又は酸化タンタル4.0重量%である。

【0025】着色剤としては、銅、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、アンチモン等の酸化物及び炭酸塩やスピネル型、インクルージョン型等の顔料を添加する。

【0026】

【実施例】

フリットの製造方法

天然原料として珪石、カオリンを使用し、これに珪酸ジルコニウム、酸化硼素、酸化バリウム、酸化亜鉛、酸化ナトリウム、酸化カリウムを表1及び表2に示す組成割合に合わせ調整し、1バッチ、1kgとし、1時間をかけて乾式で粉碎混合した。

【0027】

【表1】

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	PbO	La ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
比較例1	29.10	4.70	-	-	1.50	-	7.80	-	56.80	-	-	-
比較例2	26.20	5.30	-	-	1.20	-	6.00	-	61.30	-	-	-
比較例3	45.30	25.50	3.00	8.80	4.90	4.70	2.90	5.00	-	-	-	-
比較例4	45.30	24.98	2.94	8.62	4.80	4.60	2.84	4.90	-	1.96	-	-
比較例5	42.70	24.03	2.83	8.29	9.33	4.43	2.73	-	-	-	2.88	2.88
実施例1	44.37	24.98	2.94	8.62	4.80	4.60	2.84	4.90	-	-	1.96	-
実施例2	43.52	24.50	2.88	8.45	4.71	4.51	2.79	4.80	-	-	3.84	-
実施例3	44.37	24.98	2.94	8.62	4.80	4.60	2.84	4.90	-	-	-	1.96
実施例4	43.52	24.50	2.88	8.45	4.71	4.51	2.79	4.80	-	-	-	3.84
実施例5	42.70	24.03	2.83	8.29	4.62	4.43	2.73	4.71	-	-	-	5.66
実施例6	41.90	23.59	2.78	8.14	4.53	4.354	2.68	4.63	-	-	-	7.40
実施例7	43.94	24.73	2.91	8.54	4.75	4.66	2.80	4.85	-	-	0.97	1.94
実施例8	43.52	24.50	2.88	8.45	4.71	4.51	2.79	4.80	-	-	1.92	1.92
実施例9	42.70	24.03	2.83	8.29	4.62	4.43	2.73	4.71	-	-	2.88	2.88

組成比は重量%

次いで、混合物を坩堝に移し、電気炉で1280°Cで2時間熔融熟成した後、水中にその熔融物を落下させ、急冷し、最大粒径5mmφ程度のフリットとした。さらに、このフリットを乾式微粉砕機で微粉末化した。その際の容器はジルコニア製ポット（内容積：500ml）で、粉砕メディアはジルコニア製ボール（1cmφ）と

ジルコニア製ビーズ（0.5cmφ）の二段階に変えて数ミクロン程度のフリット粉末に調整した。

【0028】各種フリットの屈折率及び吸収スペクトル（400nm）の相対強度は表3に示すとおりである。

【0029】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
屈折率	1.699	1.725	1.514	1.532	測定不可
相対強度	0.40	0.45	0.05	0.06	測定不可

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
屈折率	1.533	1.538	1.535	1.541	1.545	1.551	1.546	1.547	1.549
相対強度	0.07	0.09	0.08	0.12	0.15	0.31	0.09	0.1	0.15

本発明の実施例からも明らかとなり、本発明は光学特性において、屈折率は、従来の無鉛上絵具（比較例3及び4）と同等あるいはそれ以上の値を示し、吸収スペクトルは無鉛上絵具（比較例3及び4）と同等あるいはそれ以上の差があり無鉛上絵具の基礎となるフリットと同様な黄色味を呈しているため、実施例1～9では、有鉛上絵具と同等の色艶が得られた。中でも、実施例6では、有鉛上絵具（比較例1及び2）と近似した屈折率及び吸収スペクトルが得られた。

【0030】本発明の実施例のフリットに顔料を添加した陶磁器用無鉛上絵具は、750～1050°Cの範囲で熔融することにより陶磁器表面にガラス層として焼き

付けることができ、わずかに黄色味を帯び、また、熱膨張係数が5.2～7.5×10⁻⁶/°Cの範囲で陶磁器のそれとあまり差がないため、陶磁器への親和性も良かった。さらに、本発明の無鉛上絵具は、従来の無鉛上絵具（比較例3及び4）に比較して、明らかに色艶が優れ、有鉛上絵具の色艶と同等であった。

【0031】また、耐酸・耐アルカリ性は3%塩酸水溶液、3%苛性ソーダ水溶液にそれぞれ8時間浸漬（陶磁器質タイルJISA5209による）試験でも外観上変化せず、各種色の無鉛上絵具からは有害元素の溶出は全く検出されず、しかも外観上も曇り等の変化も生じないものである。また、4%酢酸水溶液1日浸漬試験でも

同様であった。

【0032】さらに、本発明の無鉛上絵具は、機械的強度、表面硬度及び密着性に優れ、多少の衝撃、摩擦によっても絵落ち、剝離、傷による艶落ち等がみられなかった。以上の結果より、本発明の無鉛上絵具は、屈折率および色合いを制御することによって、従来から使用されている有鉛上絵具と同等の質感を発現することが可能であることがわかる。

【0033】

【発明の効果】

(1) 本発明の無鉛上絵具は、鉛を用いないので、陶

磁器からの鉛溶出が全くないため、有害物質による陶磁器の使用者及び上絵付作業従事者の身体への悪影響がなく、また、有害物質による環境汚染がない。

【0034】(2) 本発明の無鉛上絵具は、熱膨張係数が陶磁器のそれとあまり差がないため、陶磁器への親和力が高く、剝離が起こらない。

【0035】(3) 本発明の無鉛上絵具は、耐酸・耐アルカリ性に優れ、外観の変化がない。

10 【0036】(4) 本発明の無鉛上絵具は、機械的強度、表面硬度及び密着性に優れ、多少の衝撃、摩擦によって剝離、傷による艶落ち等がみられない。